

5-133931

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain an oxygen sensor element having good low temp. activity while holding the adhesiveness to the oxygen conductive solid electrolyte possessed by a cermet electrode.

**CONSTITUTION:**In an oxygen sensor element, platinum layers are formed to the surfaces of a pair of the cermet electrodes 2,3 provided to a main body 1 composed of an oxygen ion conductive solid electrolyte. By this constitution, low temp. activity is well held by the platinum layers formed to the surfaces of the cermet electrodes while the adhesiveness to the oxygen ion conductive solid electrolyte possessed by the cermet electrodes is held.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-133931

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 27/409

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

6923-2J

G 0 1 N 27/ 58

B

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-294387

(22)出願日

平成3年(1991)11月11日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 鈴木 俊彦

愛知県名古屋市守山区西新1123番地

(72)発明者 今井 勉

愛知県一宮市大字光明寺字神宮10番地11

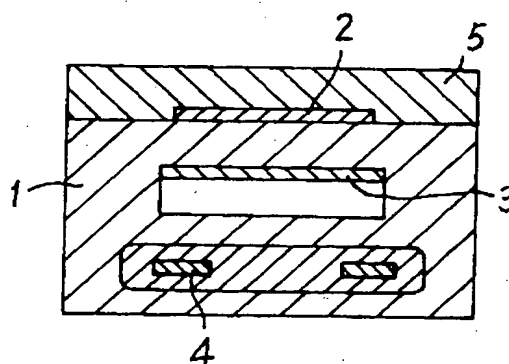
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 酸素センサ素子

(57)【要約】

【目的】 サーメット電極のもつ酸素イオン伝導性固体電解質に対する付着性を保持しつつ、低温活性の良好な酸素センサ素子を提供する。

【構成】 酸素イオン伝導性固体電解質よりなる本体(1)に設けられた一対のサーメット電極(2、3)の表面に白金層を形成することによって、サーメット電極のもつ酸素イオン伝導性固体電解質に対する付着性を保持しつつ、サーメット電極の表面に形成した白金層により低温活性を良好に保つように構成した酸素センサ素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン伝導性固体電解質からなる基板と、この基板に設けた一対のサーメット電極とを具える酸素濃度検出器において、前記サーメット電極の少なくとも一方の表面に電解メッキにより形成された白金層が設けられていることを特徴とする酸素濃度検出器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素濃度検出器に関するものであり、特に、固体電解質に対する電極の付着力の向上及び、電極の焼結防止をねらって開発された、白金とセラミックスとからなるサーメット電極を用いた酸素濃度検出器に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車用内燃機関等から発生する排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサとして、酸素イオン伝導性固体電解質であるジルコニア磁器に一対の電極を設け、酸素濃度電池の原理を利用して酸素濃度を検出するように構成した酸素センサが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような酸素センサでは、無電解メッキ、スパッタリングなどの手法で、白金薄膜をジルコニア磁器に付着させて電極を形成する方法が知られている。このようにしてジルコニア磁器に取り付けられた電極は、低温下における活性は優れているが、磁器との付着力が弱く耐久性に乏しいという欠点があった。

【0004】 電極取り付けの他の方法として、サーメット材料を高温で焼き付けて、固体電解質との接着力を高くする方法がある。しかしながら、この方法では、高温で焼成しているため、電極の焼結が進み、電極としての活性化が低下してしまうという欠点があった。また、このようにして取り付けられた電極は低温活性が悪く、素子温度が低い条件で使用するとセンサとして十分に作動しないこともあった。更に、エンジンの空燃比の制御点は、このような酸素センサを用いて決定するのであるが、高温で焼き付けてサーメット電極を取り付けた酸素センサを排気ガス中で長時間使用すると、サーメット電極の活性が徐々に高められてしまうため、時間が経つと共に空燃比の制御点に変化してしまう場合が生じるという欠点もあった。

【0005】 本発明はこのような欠点を克服して、固体電解質からなる基板との付着力が強く、かつ活性の高いサーメット電極を具える酸素濃度検出器を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 上記課題を解決するために、本発明の酸素濃度検出器は、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基板と、この基板に設けた一対

のサーメット電極とを具える酸素濃度検出器において、前記サーメット電極の少なくとも一方の表面に電解メッキにより形成された白金層が設けられていることを特徴とするものである。

【0007】 このように、本発明の酸素濃度検出器では、サーメット電極表面に、例えば電解メッキ等の手段により、白金層を形成するようにしているため、サーメット電極の有する固体電解質からなる基板との強い付着力を維持したまま、電極表面に形成された白金層によって電極の活性の高めることができる。したがって低温活性と耐久性とを両立した酸素濃度検出器を提供することができる。

【0008】 本発明では、酸素濃度検出器を構成する素子本体の材料である酸素イオン伝導性の固体電解質として、ジルコニアに所定の安定化剤を配合した、安定化ジルコニアもしくは部分安定化ジルコニア材料が好適に用いられる。安定化剤としては、例えば、イットリア ( $Y_2O_3$ )、カルシア ( $CaO$ )、マグネシア ( $MgO$ )、イッテルビア ( $Yb_2O_3$ ) 等を好適に用いることができる。

【0009】 また、公知のごとく、例えばカオリン等や、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  等の焼結助剤を適宜配合する。

【0010】 上記の固体電解質材料中から選択された材料を用いて、酸素センサ素子の本体となる有底円形状あるいは、有底板状の成型体を、公知のラバープレス法等の加圧成形法、あるいは、厚膜法と多層積層法を組み合わせた手法を用いて形成する。このようにして形成した成型体表面に、焼成に先立って電極を形成する。電極は、被測定ガスにさらされる測定電極と、所定の基準酸素濃度をもつ基準ガスにさらされる基準電極とを形成する。これらの電極は、例えば、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム等の所定の白金族金属、あるいはこのような白金族金属を主体とする導電性材料からなる膜状のものである。特に、測定電極については白金を主成分とする導体を用いるのが好ましい。より具体的には、このような電極に用いる金属材料の粉末、セラミックス、樹脂、溶剤とを混合して形成したペーストを、スクリーン印刷等の手法を用いて、成型体表面に塗布し、成型体と一体焼成して酸素センサ素子を形成する。電極の耐久性の向上を図るために、更に、多孔質セラミックスシートを電極上に積層したり、通常のプラズマ溶射法、あるいは、フレイム溶射法によって、セラミックスコーティング層を形成する。

【0011】 上記のようにして得られた酸素センサ素子を、例えば、スルファミン酸、硫酸、リン酸アンモニウム等の若干の伝導塩を含む、塩化白金酸、アミノ亜硝酸塩、テトラクロロアンモニウム塩等の白金塩中に浸してメッキ浴を行う。その後、サーメット電極を負極に、板状あるいはワイヤ状の白金、もしくはグラファイトを陽

	前処理	メッキ用	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	メッキ 温 度 ℃	メッキ 時 間 分	モデルガス 中の出力 mV	CO浄化率 (100%到達 温度)℃
実験例1	×	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0.8	70	10	110	190
実験例2	×	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.8	70	10	100	
実験例3	○	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0.8	70	10	90	
実験例4	○	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.8	70	10	85	
実験例5	○	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	70	2	190	
実験例6	○	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	70	60	200	
実験例7	○	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	50	70	2	280	
比較例1	○	—	—	—	—	280	230

【0019】更に、実験例4の条件の下で製作した酸素センサ素子を100本用意し、これらの素子を先端から約12mmのところで切断して、CO反応炉に入れて昇温し、COガスを流し込んだ。反応炉から流出してくるガス成分をガスクロマトグラフィを用いて分析した。反応炉に流し込むガスの組成は、CO:1%、O<sub>2</sub>:1%、He:98%とした。また、ガスの流量は100ml/分とした。

【0020】表1から明らかな通り、電解メッキを施したサンプル（実験例4）は、未処理品に比べて、CO浄化率が100%に達する温度が約40℃低温側にシフトしており、低温活性が高められていることがわかる。

【0021】第2実施例として、電極に電解メッキ処理を行う前に、前処理として10%のHCl水溶液中で、

電流密度0.01A/dm<sup>2</sup>の電流を流して電解エッチングを施したサンプル（実験例8）、及び、前処理として0.5%のHF水溶液中でエッチングを行い、更に後処理として、ZrOCl<sub>2</sub>水溶液中にメッキ処理をした素子を含浸させた後、1000℃の温度で10分間焼き付け処理を行ったサンプル（実験例9）を用意し、CO浄化率が100%に達する温度を調べた。比較例として、上述の実施例1の実験例4（表1参照）と同様の条件で作成した酸素センサ素子を用意し（比較例2）、同様にCO浄化率が100%に達する温度を調べた。この結果を表2に示す。電極の組成は第1実施例と同様である。

【0022】

【表2】

	前処理	後処理	電 流 密 度 A/dm <sup>2</sup>	メッキ 温 度 ℃	メッキ 時 間 分	CO浄化率100 % 到達温度 ℃
実験例8	10% HCl水溶液 0.01A/dm <sup>2</sup>	—	0.8	70	10	175
実験例9	0.5% HF	ZrOCl <sub>2</sub> 焼き付け	0.8	70	10	179
比較例2	0.5% HF	—	0.8	70	10	190

【0023】表2から分かるように、前処理として0.5%のHF水溶液中でエッチングを行っただけの比較例

極にして、直流電源につないで電解メッキを行い、電極表面に白金層を形成する。メッキ浴の温度は、メッキ浴液に用いる白金塩の種類によって異なるが、50～90℃の範囲が適当である。また、直流電源から流れる電流の電流密度は0.01～10A/dm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0012】なお、電解メッキを行う前に、前処理として、酸素センサ素子のサーメット電極部をHF溶液あるいはHBF<sub>4</sub>溶液中に浸したり、あるいは、電解エッチングを行うなどして、電極のフレッシュな白金表面を露出させ、この白金表面上に電解メッキにより、白金層を形成するようにすれば、低温作動性をより一層改善することができる。

【0013】更に、電解メッキを行う前に、酸素イオン伝導性固体電解質粉末の懸濁液あるいは熱処理を施すことによって酸素イオン伝導性固体電解質を生じ得る金属塩化合物の溶液をサーメット電極層の空隙中に含浸させた後、熱処理を行うようにしても、低温作動性の改善効果を高めることができる。なお、この場合の熱処理の温度は、基板を焼成するときの焼成温度よりも低温で行うようにする。

#### 【0014】

【実施例】図1は、本発明の酸素濃度検出器本体を示す断面図である。例えば、96mol%のジルコニアと、4mol%のイットリアとからなる固体電解質原料に対して、焼結助剤として、1.2wt.%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5wt.%のSiO<sub>2</sub>を加え、湿式粉碎を30時間行った後、乾燥させた粉末にバインダと溶液を混合して、スラリー状とし、ドクターブレード等を用いてテープ状のジルコニア材料1を成形した。このテープ状のジルコニア材料を切断して板状シート1を作る。

【0015】電極材料としては、白金、ロジウム、イリジウム、パラジウム等の耐熱金属と、セラミックス粒子との混合物を用いた。これらの金属の粉末を、樹脂及び溶剤と混合して、サーメットペーストを作り、スクリーニング印刷等の手段を用いて上記板状シート1の表裏両面の所定の部分にサーメットペーストを塗布した後、保護

層5、ヒータ層4を積層し、同時焼成によって酸素センサ素子を完成させる。

【0016】図2は、本発明の酸素センサ素子を製造するための電解メッキ装置の一例を示す図である。メッキ槽10にPtメッキ液11を満たし、ヒータ12でメッキ液11を約70℃に加熱する。メッキ液11の中に定電流装置13のプラス電極に接続した陽極14及びマイナス電極に接続した酸素センサ素子15（陰極）を浸漬させて直流電流を流しメッキ処理を施した。後述の表1に示すように、本発明の実験例として1～7までの7つのサンプルについて、電流密度を0.01A/dm<sup>2</sup>、0.5A/dm<sup>2</sup>、0.8A/dm<sup>2</sup>、1.0A/dm<sup>2</sup>、5.0A/dm<sup>2</sup>と変化させ、またメッキ時間を2～60分の間で変化させてメッキ処理を行った酸素センサ素子を用意した。また比較例としてメッキ処理を行わない未処理品を用意した。電極材料としては、PtとZrO<sub>2</sub>を65:35vol%の割合で混合したものを用いた。なお、実験例3～7のサンプル及び未処理品（比較例1）については、0.5%のHF溶液中で前処理を行っている。1～7までのサンプルについては、メッキ処理を行った後、イオン交換水で洗浄した後、120℃の温度で2時間乾燥させ、金属ケースに組み付けて酸素センサを完成させ、性能評価を実施した。未処理品については、何も処理を行うことなく金属ケースに組み付けて酸素センサを完成させ、同様に性能評価を実施した。性能評価は、これらの酸素センサをC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 560cc/min、エア14.25l/min、λ=1.065の燃焼ガスにCO 45cc/minを添加してλ=1.059となったガス温250℃の非平衡ガス中で、酸素センサ素子温度を350℃に保ってセンサ出力を測定して特性評価を行った。

【0017】表1より明らかな通り、No. 7のサンプルを除いて、未処理品に比べてメッキ処理を行った本発明の酸素センサの低温活性が向上していることがわかる。

#### 【0018】

#### 【表1】

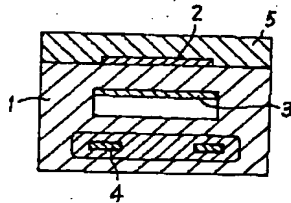
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2に比べて、前処理として電解エッチングを行った実験例8の酸素センサ素子、および前処理として0.5%のHF水溶液中でエッチングを行い、更に後処理として後に焼き付けを行った実験例9の酸素センサ素子のほうが、CO浄化率が100%に達する温度が約10~15℃低くなっている。このことから、前処理として、電解エッチングを行ったり、後処理としてZrOCl<sub>2</sub>水溶液中に浸すことによって、触媒の活性をより高めることができることがわかる。

#### 【0024】

【発明の効果】上述した通り、本発明の酸素センサ素子では、電解メッキを施してサーメット電極の表面に白金層を形成するようにしているため、サーメット電極のもつ、酸素イオン伝導性固体電解質に対する付着性の良さを保ちながら、電極の触媒活性を良好に維持することができる。したがって、使用初期から長期にわたって使用した後までも、低温活性が良好な酸素センサ素子を提供することができる。このような酸素センサ素子を、エンジンの空燃比の制御に使用した場合、制御点のバラツキ

【図1】



を小さく押さえることができ、しかも、センサとしての経時変化も極めて小さく押さえることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸素センサ素子の構成を説明するための断面図である。

【図2】本発明の電解メッキ処理装置の構成を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 センサ本体
- 2、3 電極
- 4 ヒータ
- 5 保護層
- 10 メッキ槽
- 11 メッキ液
- 12 ヒータ
- 13 定電流装置
- 14 陽極
- 15 酸素センサ素子

【図2】

